[51] Int. Cl7

C25D 1/04

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01125085.2

[43]公开日 2002年2月27日

[11]公开号 CN 1337475A

[22]申请日 2001.8.3 [21]申请号 01125085.2 [30]优先权

[32]2000.8.4 [33]JP[31]237405/00

[71]申请人 三井金属鉱业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 高桥直臣 平泽裕

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所 代理人 白益华

权利要求书1页 说明书10页 附图页数4页

#### [54] 发明名称 电沉积铜箔的制造方法和电沉积铜箔 [57] 損要

一种制造电沉积铜箔的方法,包括以下步骤:制备铜浓度为 60 - 85 克/升、游离硫酸浓度为 100 - 250 克/升、氯(Cl)离子浓度为 1 - 3ppm 和明胶添加剂浓度 为 0.3 - 5ppm 的电解液,于 40 - 60℃、以 30 - 75A/dm²的电流密度进行电解,从 而将铜箔电沉积出来。所得电沉积铜箔的拉伸强度和伸长率都大。电沉积铜 箔包含:孪晶与细小晶体和/或柱状晶体,以及掺入孪晶中的氯或氯离子,使 得电沉积铜箔的氯含量在 50 - 180ppm 的范围内,是电解液中氯离子浓度的 40 - 150 倍。

-2 0 0

知识产权出版社出版

1. 一种制造电沉积铜箔的方法,该方法包括以下步骤:

制备铜浓度为 60-85 克/升、游离硫酸浓度为 100-250 克/升、氯(Cl)离子浓 度为 1-3 ppm 和明胶添加剂浓度为 0.3-5 ppm 的电解液,

于 40-60℃、以 30-75 A/dm² 的电流密度进行电解,从而将铜箔电沉积出来。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所述电沉积铜箔包含:孪晶,

10 细小晶体和/或柱状晶体,

孪晶中掺有氯离子或氯,使得电沉积铜箔的氯含量在 50-180 ppm 的范围内,是电解液中氯离子浓度的 40-150 倍。

- 3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述电沉积铜箔的无光面的表面粗糙度(Rz)在 2.0-5.0 微米的范围内。
- 15 4. 一种电沉积铜箔,它包含:

孪晶,

细小晶体和/或柱状晶体,

孪晶中掺有氯离子或氯,使得电沉积铜箔的氯含量在 50-180 ppm 的范围内,是电解液中氯离子浓度的 40-150 倍。

- 20 5. 一种覆铜层压物,它包含其至少一面上层压有权利要求 4 所述电沉积 铜箔的绝缘底材。
  - 6. 一种具有所需布线图案的印刷线路板,它是通过对权利要求 5 所述覆铜层压物上的电沉积铜箔进行蚀刻而制得的。

#### 电沉积铜箔的制造方法和电沉积铜箔

#### 5 技术领域

本发明涉及具有令人满意的伸长率和非常高的拉伸强度的电沉积铜箔及 其制造方法。本发明还涉及使用这类电沉积铜箔制造的覆铜层压物以及印刷 线路板。

## 10 背景技术

30

连续生产电沉积铜箔时,通常的做法是在一个装满电解液(其中例如溶解有酸式硫酸铜)的电沉积槽中,安装一个 Ti 制圆柱形转鼓作为阴极,其面对安装一个不溶性阳极,在圆柱形转鼓的表面上将铜电沉积出来。

由如此制得的电沉积铜箔制造印刷线路板,是将如上制得的电沉积铜箔 15 层压在一层底材(如环氧树脂)上,之后通过蚀刻等步骤形成印刷线路。

近年来,电子设备日益小型化和致密化,因此要求形成高密度的电子线路。所以,目前广泛使用由多块印刷线路板相互结合在一起组成的多层印刷线路板层压物。

制造这类印刷线路板的方法一般包括通过于 260℃左右浮在熔融焊剂上来 20 将器件安装在线路板上的步骤。在该步骤中,若铜箔的高温伸长率(HTE)小, 由于底材和铜箔之间的热膨胀系数(CTE)差别,铜箔就跟不上底材的膨胀,导 致不利的结果,即铜箔会开裂,从而使电接触失效。因此,需要具有高拉伸 强度和大的高温伸长率的铜箔。

已知通过减少铜箔中杂质含量,从而增强铜的再结晶度,可以提供伸长 25 率大的上述铜箔。

例如,日本专利申请公报(未审查)平 7-188969 揭示一种大致均匀的电沉积铜箔的制造方法,所述电沉积铜箔具有直径不超过 10 微米并具有无规取向的细小晶体,所述方法包括在 0.1-5 A/cm² 的电流密度下对含铜离子、硫酸根离子和至少一种有机添加剂的电解液(其氯离子浓度被调节至小于 1 ppm)进行电解,将铜箔电解沉积出来。

然而,采用这种方法制得的铜箔有一个缺陷,就是铜箔的高温伸长率不尽人意。而且,由于电解液中的氯化物浓度必须调节至小于 lppm,使得过程控制困难,避免来自例如原料的氯化物沾污就很费力。此外,在连续操作期间,当电解液的氯化物浓度超过控制范围时,将该浓度再调节到控制范围需要花费较长时间,致使生产效率变差。

已经提出通过控制铜箔中所含氯化物的量,将其调节在规定范围,可制得拉伸强度高,伸长率又大的铜箔。

例如,日本专利申请公报(未审查)平 10-36992 披露一种电沉积铜箔,其 氯化物含量最大为 40 ppm,其硫含量最大为 30 ppm,这种电沉积铜箔的伸长 率在 180℃为 5%或更大。该日本专利申请公报描述了在制造上述电沉积铜箔 过程中,使用由硫酸酸化的硫酸铜溶液组成的电解液,该溶液含有 5ppm 或更 少的氯离子以及 0.5-2ppm 硫脲。

10

15

20

25

30

然而,在制造电沉积铜箔中硫脲等物质是作为添加剂加入,因此提高了 成本。而且,电沉积铜箔的伸长率并不一直是令人满意的。

此外,日本专利申请公报(未审查)平 10-330983 揭示一种含 80-400ppm 氯 化物的电沉积铜箔,其维克斯硬度范围在 25℃时为 180-320,经 220℃热处理 30 分钟后为 150 或更大。该日本专利申请公报描述了在制造上述的电沉积铜 箔过程中,使用含 50-250 毫克/升氯化物,0.1-1.0 克/升氧乙烯表面活性剂、1-10 毫克/升胶或明胶和 1-10 毫克/升含氮有机化合物的用硫酸酸化的硫酸铜电解液。

然而,在上面揭示的电沉积铜箔的生产中必须加入大量的氯化物,因此存在所用生产设备被腐蚀的危险。而且,制得的电沉积铜箔的结晶呈柱状,因此铜箔的性能(如拉伸强度和伸长率)并非总是令人满意。

为了解决上述问题,本发明人进行了广泛深入的研究。结果发现,通过使用一种电解液,其中氯(Cl)离子浓度为 1-3ppm,铜浓度为 60-85 克/升,游离硫酸浓度为 100-250 克/升,明胶添加剂浓度为 0.3-5ppm,于 40-60℃,在 30-75 A/dm² 的电流密度下电解,制得的电沉积铜箔含有较高比例的孪晶,其中(尤其是在孪晶间界)选择性地掺有氯化物。此外,还发现所得电沉积铜箔的氯化物含量为 50-180ppm,是电解液中氯离子浓度的 40-150 倍,所得电沉积铜箔 诸如拉伸强度和伸长率的性能均优良。本发明是在这些发现的基础上完成的。



## 发明内容

本发明提供了一种拉伸强度和伸长率均优良的电沉积铜箔。

本发明还提供了制造这种铜箔的方法。

本发明进一步提供了包含绝缘底材和层压在该底材表面上这种铜箔的覆 5 铜层压物,还提供了由这种覆铜层压物上的铜箔制得的具有所需布线图案的 印刷线路板。

本发明制造电沉积铜箔的方法包括以下步骤:

制备铜浓度为 60-85 克/升、游离  $H_2SO_4$ (硫酸)浓度为 100-250 克/升、氯(CI) 离子浓度为 1-3ppm,明胶添加剂浓度为 0.3-5ppm 的电解液,

10 于 40-60℃和 30-75A/dm² 的电流密度下进行电解,由此将铜箔电沉积出来。

本发明的电沉积铜箔包含:

孪晶,

细小晶体和/或柱状晶体,

15 孪晶间界中包含有氯(氯离子),结果电沉积铜箔中的氯含量为 50-180ppm,是电解液中氯离子浓度的 40-150 倍。

覆铜层压物包含绝缘底材,其至少一面上层压有上述电沉积铜箔。

具有所需布线图案的印刷线路板,它是通过对覆铜层压物上的电沉积铜箔进行蚀刻而制得的,该覆铜层压物包含绝缘底材和层压在其至少一面上的上述电沉积铜箔。

## <u>附图说明</u>

- 图 1 是含有孪晶的铜箔的剖面示意图;
- 图 2 是孪晶间界的放大示意图:
- 图 3 是含柱状晶体的铜箔的剖面示意图;
  - 图 4 是含细小晶体的铜箔的剖面示意图:
  - 图 5 是用于本发明制造电沉积铜箔方法的设备的一个例子;
- 图 6 (a)至(d)是用扫描电子显微镜(SEM)拍摄的本发明和比较例的铜箔剖面照片。

20

25

## 具体实施方式

5

10

15

下文详细说明本发明制造电沉积铜箔的方法、电沉积铜箔、本发明的覆铜层压物和印刷线路板。

## 电沉积铜箔的制造方法

图 5 示出了用于本发明制造电沉积铜箔方法的设备的一个例子。在电沉积槽 4 中,在圆柱形阴极转鼓 1 和阳极 2 之间加入含硫酸铜的电解液,阳极 2 沿阴极转鼓 1 保持大致一固定的间隙排列。向装置提供电沉积铜所需的电流,使铜电沉积在旋转的阴极转鼓 1 的表面上。厚度达到给定值的铜箔从阴极转鼓 1 上连续卸下,卷在辊式卷绕机 3 上。

一般来说,所得电沉积铜箔贴着阴极转鼓的一面是光面(光泽表面),而电沉积一面是无光面(粗糙表面)。

本发明中,使用铜浓度为 60-85 克/升,较好是 60-80 克/升,硫酸浓度为 100-250 克/升,较好是 120-250 克/升的电解液。

在该电解液中,所含氯(Cl)离子的浓度为 1-3ppm,较好是 1.0-2.5ppm,更好是 1.1-2.5ppm。本发明中,因为在铜箔中要掺入大量(为常规电沉积铜箔掺入量的 4-20 倍)的氯化物,因此可能需要加入氯化物。一般来说,加入的氯化物是例如氯化铜。然而,在制造电沉积铜箔过程中加入的水或其它原料已沾染有氯(Cl)离子,因此,可不要求在电解液中另行加入氯化物。

20 本发明的电解液中还加入 0.3-5ppm, 较好是 0.3-3ppm 的明胶添加剂。明胶添加剂等的例子包括胶和明胶。在氯化物(CI)浓度低的情况下使用这些明胶添加剂时,在铜电沉积期间形成孪晶,氯化物掺入到孪晶间界中,从而提高了铜箔中氯化物的含量。

本发明的该电解液以 40-60℃的溶液温度使用,在 30-75A/dm²,较好是 25 40-70A/dm²,更好是 45-70A/dm²的电流密度下进行电解。

使用上述电解液、用这种方法可制得含有高含量孪晶的电沉积铜箔。所得电沉积铜箔的氯化物含量为 50-180ppm。在该电沉积铜箔中,除了孪晶外,可能还含有细小晶体或柱状晶体。在这方面,当使用如前所述的日本专利申请公报(未审查)平 10-330983 中使用的氯离子浓度为 10-300ppm 的电解液时,

30 所得铜箔中的晶体会是柱状。另一方面,当由如前所述的日本专利申请公报(未审查)平 7-188969 中使用的氯离子浓度为小于 1ppm 的电解液制造铜箔时,所

得铜箔中仅发现细小晶体,没有孪晶。

15

20

25

30

用聚焦离子束(FIB),制备用于截面观察的铜箔样品,之后对样品进行扫描离子成象显微镜(SIM)观察,来鉴别晶体结构。

当沉积和生长进行到一定程度时,突然改变晶体结构的取向,再随后生长新的晶体,重复这个过程,就形成了图 1 所示的孪晶。如图 2 所示,在孪晶中,两个晶体相互接触并保持一固定的结晶学关系。另一方面,如图 3 所示,晶体沿一个方向的沉积和生长就形成柱状晶体。再参见图 4,若细小直径的许多晶体以无规取向沉积,就形成细小晶体。

本发明的电沉积铜箔中不仅含有孪晶,而且有细小晶体或柱状晶体。

10 如上所述,由本发明电解液沉积的电沉积铜箔中的氯化物含量为 50-180ppm。这一氯化物含量是由氯离子浓度为 10-50ppm 的电解液制得的电沉积铜箔(其中晶体仅由柱状晶体组成)的氯化物含量或者由氯离子浓度小于 1ppm 的电解液制得的铜箔(晶体由细小晶体组成)的氯化物含量的 4-20 倍。因此,很明显,是在孪晶,尤其是孪晶间界中掺入了较多的氯化物。

本发明电沉积铜箔中氯化物的含量(ppm)为电解液中氯离子浓度(ppm)的40-150倍,较好是40-140倍,更好是50-130倍。

本发明的上述方法能制得具有其中掺有氯化物的孪晶的电沉积铜箔。如 上所述,制得的电沉积铜箔具有优良的性能,如高拉伸强度和大的高温伸长 率。

本发明的上述方法还便于控制电解液的氯化物浓度,而不必加入大量氯化物或添加剂(如硫脲或胺化合物),因此可以高效率制造电沉积铜箔。在这方面,如日本专利申请公报(未审查)平 10-36992 所述向电解液中加入硫脲时,可能发生硫掺入铜箔的情况,因此,不仅是所得电沉积铜箔的晶体具有细小晶粒结构,而且掺入晶体的氯化物量也很小,从而使铜箔的伸长率下降。

采用本发明上述方法制得的电沉积铜箔的厚度和表面粗糙度(表面轮廓),可根据电沉积铜箔的用途适当选择。当需要制造较厚的电沉积铜箔时,应降低电沉积槽中圆柱形阴极转鼓的旋转速度。

用本发明上述方法制得的电沉积铜箔的无光面的表面粗糙度(Rz)为 2.0-5.0 微米,较好是 2.4-4.5 微米,更好是 2.5-4.3 微米,最好是 2.5-3.2 微米。

本发明制得的电沉积铜箔适合用作制造优良印刷线路板中的铜箔。 也就是说,在绝缘底材的至少一面上层叠上述方式制得的电沉积铜箔,

可以制造覆铜层压物。此外,印刷线路板的制法是在由此制得的覆铜层压物上通过曝光和显影光致抗蚀剂,然后对由该抗蚀剂掩蔽的覆铜层压物的电沉积铜箔进行蚀刻,来形成所需的布线图案。此外,通过将由此制得的印刷线路板一个叠在另一个上,同时按照如上所述方式形成布线图案,可以制造多层印刷线路板。

如此制得的本发明电沉积铜箔还可用作二次电池(如锂离子二次电池)的集电极。

由此制得的电沉积铜箔在使用前,如果需要,最好在电沉积铜箔的无光面(粗糙面,发生铜电沉积的那个面)上形成结节状铜。用于形成这种结节状铜的处理称作"结节化"或"粗糙化处理"。

结节化处理包括放置电沉积铜箔,使其无光面(粗糙表面)对着阳极,在含铜离子的电镀溶液中在无光面上沉积铜。在该结节化处理中,一般依次进行烧损电镀、密封(覆盖)电镀和须晶电镀。

例如,烧损电镀包括放置按上述方式制得的电沉积铜箔使其无光面(粗糙 15 面)对着阳极,用下列条件在无光面上镀铜:

溶液的铜浓度: 5-30 克/升,

溶液中硫酸的浓度: 50-150 克/升,

溶液温度: 20-30℃,

电流密度: 20-40 A/dm<sup>2</sup>,

20 电镀时间: 5-15 秒。

在上述条件下在电沉积铜箔的无光面上进行这种电镀的结果,是在无光面(粗糙面)上形成被称之为"烧损沉积物"的枝状铜电沉积物。

对经过烧损电镀的无光面再进行密封电镀。密封电镀例如包括用下列条件,在经过上述烧损电镀的电沉积铜箔的无光面上进一步镀铜:

25 溶液的铜浓度: 40-80 克/升,

溶液中硫酸的浓度: 50-150 克/升,

溶液温度: 45-55℃,

电流密度: 20-40 A/dm<sup>2</sup>,

申镀时间: 5-15 秒。

30 在电沉积铜箔的无光面上进行密封电镀的结果,是在具有"烧损沉积物"的无光面上形成结节状铜沉积物。

对经上述条件密封电镀的无光面的表面又进行须晶电镀。须晶电镀例如包括用下列条件,在经上述密封电镀的无光面上进一步镀铜:

溶液的铜浓度: 5-30 克/升,

溶液中硫酸的浓度: 30-60 克/升,

5 溶液温度: 20-30℃,

电流密度: 10-40 A/dm<sup>2</sup>,

电镀时间: 5-15 秒。

在上述条件下在经密封电镀的无光面上进行须晶电镀的结果是,在覆盖的镀层(铜的覆盖层)上面形成了须晶状的铜。

10 当电沉积铜箔用作二次电池的集电极时,上述"结节化"即"粗糙化处理"不是必需的。无光面和光面之间的表面粗糙度(Rz)差别小的电沉积铜箔宜用作二次电池的集电极。

进行了如此结节化即粗糙化处理的电沉积铜箔随后较好还进行钝化。

本发明中采用的钝化没有什么具体限制,可以是例如锌镀或锡镀的钝化电镀。在该钝化电镀(如锌镀)中,使用溶解有硫酸锌、焦磷酸锌等的电解液。

钝化电镀后,经钝化电镀的表面宜再用铬酸盐处理。在铬酸盐处理中,经钝化电镀的电沉积铜箔一般浸在含 0.2-5 克/升三氧化铬且 pH 值被调节至 9-13 的溶液中,以 0.1-3A/dm² 的电流密度处理电沉积铜箔的无光面。处理时间一般约为 1-8 秒。

20 铬酸盐处理后,电沉积铜箔的表面最好还用硅烷偶联剂处理。

在该硅烷偶联剂处理中,一般可使用任何硅烷偶联剂,例如乙氧基烷氧基硅烷、氨基烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷氧基硅烷和巯基烷氧基硅烷。这些硅烷偶联剂可以单独使用或组合使用。施加到电沉积铜箔表面上的这些硅烷偶联剂的量为 0.15-20 毫克/米 ²,较好为 0.3-2.0 毫克/米 ²,以硅原子计。

经上面的结节化即粗糙化处理、钝化电镀、铬酸盐处理和硅烷偶联剂处理的电沉积铜箔,作为形成印刷线路用的铜箔尤其有用。

## 电沉积铜箔

本发明的电沉积铜箔中, 氯或氯离子的掺入量为 50-180ppm。

30 本发明的电沉积铜箔包含:

孪晶,

15

25

细小晶体和/或柱状晶体,

5

10

25

30

以高含量选择性掺有孪晶,尤其是孪晶间界的氯或氯离子。

用聚焦离子束(FIB) 制备铜箔样品,之后对铜箔截面进行扫描离子显微镜 (SIM)观察,来鉴别晶体结构。

当沉积和生长进行到一定程度,突然改变晶体结构的取向,随后生长新的晶粒,重复这个过程,可形成图 1 所示的孪晶。如图 2 所示,在孪晶中,两个晶体相互接触并保持一固定的结晶学关系。另一方面,如图 3 所示,晶体沿一个方向沉积和生长就形成柱状晶粒。再参见图 4,若没有任何取向地沉积许多微小直径的晶体,就形成细晶结构。

本发明的电沉积铜箔中不仅含有孪晶,而且含有细小晶体或柱状晶体。

在室温下,这种电沉积铜箔的拉伸强度为 45-65kg/mm²,较好为 45-63kg/mm²,更好是 50-62kg/mm²,伸长率约为 3-18%,较好是 3-15%,更好是 6-15%。

可根据电沉积铜箔的用途适当选择本发明电沉积铜箔的厚度和表面粗糙 15 度。

本发明电沉积铜箔的表面粗糙度(Rz)较好是 2.0-5.0 微米, 更好是 2.4-4.4 微米。

本发明的上述电沉积铜箔,由于其拉伸强度高,伸长率又大,适合用作 印刷线路用途中的铜箔,或用作二次电池(如锂离子二次电池)的集电极。

20 本发明的电沉积铜箔例如可通过上述方法制造。

## 由本发明电沉积铜箔制得的覆铜层压物和印刷线路板

覆铜层压物的制法是,使用热压机将上述电沉积铜箔层压到绝缘底材的 至少一面上,此时使用绝缘粘合剂或者不用粘合剂。

电子设备中通常使用的树脂底材可用作覆铜层压物的绝缘底材。例如,可使用纸/酚类底材、纸/环氧树脂底材、玻璃/环氧树脂底材和聚酰亚胺底材。

印刷线路板的制法,是先在如此制得的覆铜层压物的铜箔表面上施涂例如光致抗蚀剂,随后对该光致抗蚀剂进行曝光和显影以形成所需的抗蚀刻图案,之后蚀刻电沉积铜箔,这样,在绝缘底材表面上就覆盖着由蚀刻铜箔制得的布线图案。

如此制得的印刷线路板包含绝缘底材,在其表面上覆盖有通过蚀刻铜箔

得到的布线图案,这种印刷线路板上还可以再用绝缘层与电沉积铜箔进一步层压,并按同样方式对电沉积铜箔进行蚀刻,形成多层印刷线路板。

根据本发明的方法,使用氯离子浓度为 1-3ppm,铜浓度为 60-85 克/升、游离硫酸浓度为 100-250 克/升和明胶添加剂浓度为 0.3-5ppm 的电解液,于 40-60 ℃、以 30-75 A/dm² 的电流密度电解,可制得机械性能(如拉伸强度和伸长率) 优良的电沉积铜箔。如此获得的电沉积铜箔尤其适用作用于印刷线路板的铜箔或用于二次电池(如锂离子二次电池)的集电极。

本发明的电沉积铜箔具有优良的性能,如拉伸强度和伸长率。这种电沉积铜箔特别适合用作印刷线路用途的铜箔,也可用作二次电池(如锂离子二次电池)的集电极。

现在结合以下一些实施例更详细地说明本发明,但是这些实施例绝不构成对本发明范围的限制。

## 实施例1

## 15 制造电沉积铜箔

将铜离子和游离硫酸的浓度分别为 80 克/升和 250 克/升,氯(Cl)离子和明胶的含量分别为 2.7ppm 和 2ppm 的电解液(溶液温度: 50℃)连续加入图 5 所示的电沉积槽 4 中。以 60A/dm² 的电流密度在阴极转鼓 1 的表面上沉积(沉淀)铜。从阴极转鼓 1 连续卸下生成的铜,由此获得 35 微米厚的电沉积铜箔。

20 测定所得铜箔的拉伸强度、伸长率、铜箔沉积面(无光面)上的表面粗糙度 和氯化物含量。

#### 结果见表 1。

25

通过扫描离子成象显微镜(SIM)观察,评价所得铜箔的晶体结构。结果发现,所得电沉积铜箔含有较高含量的孪晶。

## 实施例 2-3 和比较例 1-3

按照与实施例 1 相同的方式制造并测试电沉积铜箔,不同的是按表 1 所示改变所用电解液中氯(Cl)离子的浓度。

结果也示于表 1。



## 表 1

	电解液	拉伸强度	伸.	无光面	铜的晶体结构	铜箔	铜箔的 Cl
	的CI	(kg/mm²)	₭	的表面粗		的 Cl	含量/电解
	浓度		率	糙度(Rz)		含量	液的氯离
	(ppm)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(%)	(微米)		(ppm)	子浓度
实施例 1	2.7	61.7	7.1	4.32	孪晶+柱状晶体	110	40.7
实施例 2	1.5	52.3	.11.5	3.14	孪晶+细小晶体	180	120
实施例3	1.1	55.2	8.3	2.74	孪晶+细小晶体	66	60
比较例1	0.6	53.7	6.3	3.26	细小晶体	23	38
比较例 2	0.2	49.3	6.5	6.84	细小晶体	17	85
比较例3	20	35.0	7.1	8.32	柱状晶体	7	0.35

由表 1 可知,将电解液的氯离子浓度调节至 1-3ppm,可制得拉伸强度高而伸长率也大的电沉积铜箔。

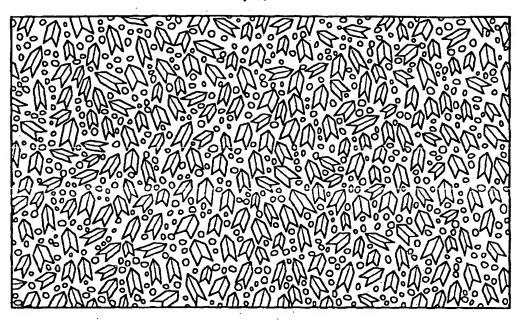
5

10

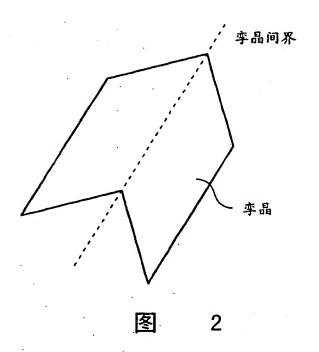
图 6 (a)至(d)是按实施例 1 相同方式制得(只是改变了电解液的氯离子浓度) 的电沉积铜箔的扫描电子显微镜照片。图 6(a)示出了用氯离子浓度为 0.8ppm 的电解液获得的电沉积铜箔,图 6(b)示出了用氯离子浓度为 1.2ppm 的电解液获得的电沉积铜箔,图 6(c)示出了用氯离子浓度为 2.8ppm 的电解液获得的电沉积铜箔,图 6(d)示出了用氯离子浓度为 3.2ppm 的电解液获得的电沉积铜箔。

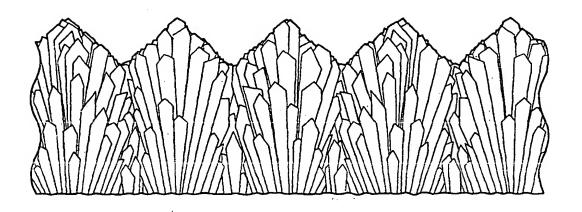
由这些图 6 可见,本发明的电沉积铜箔具有光滑的表面,如图 6(b)和(c) 所示。而用氯离子浓度小于 1ppm 或大于 3ppm 的电解液得到的电沉积铜箔具有许多锥形粗糙度,如图 6(a)和(d)所示。

孪晶



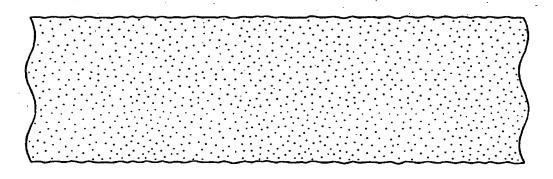
图





冬

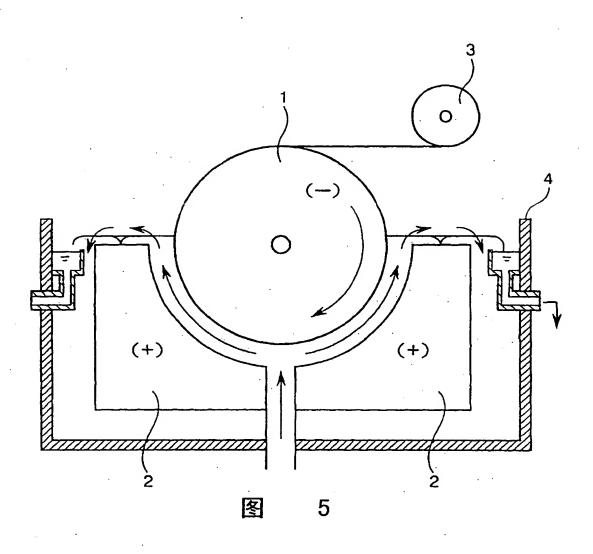
3



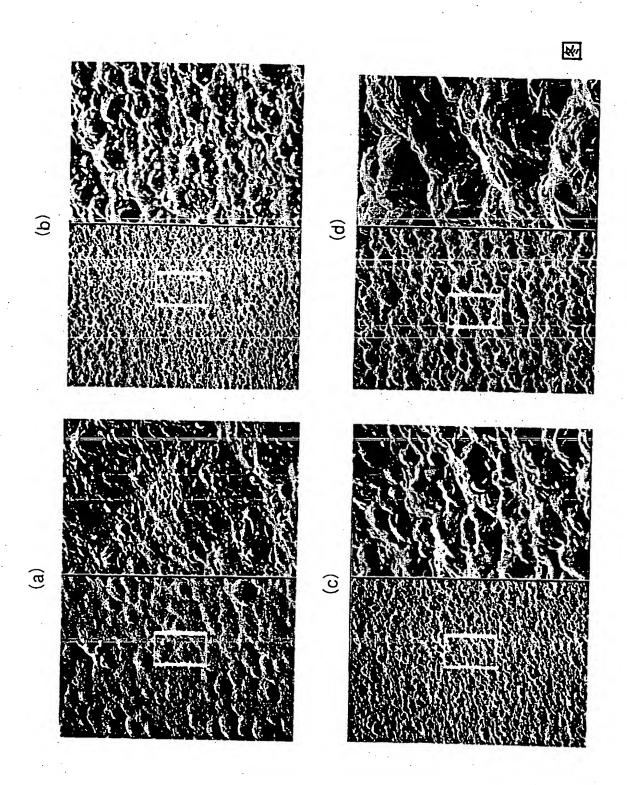
图

4









# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.